

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-284956

(43)Date of publication of application : 03.10.2002

(51)Int.Cl.

C08L 51/00  
B41J 2/01  
B41M 5/00  
C08L 57/00  
C09D 11/00

(21)Application number : 2002-000116

(71)Applicant : SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD

(22)Date of filing : 04.01.2002

(72)Inventor : QIAN JULIE YU  
BAKER JAMES A

(30)Priority

Priority number : 2000 258784    Priority date : 29.12.2000    Priority country : US

## (54) ORGANOSOL AND LIQUID INK CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organosol and a liquid ink containing the organosol.

SOLUTION: This organosol comprises a carrier liquid, a graft (co)polymer containing a (co)polymer stereostabilizer covalently bound to a thermoplastic (co)polymer core insoluble to the carrier liquid, and a colorant, wherein the stereostabilizer includes a unit derived from 3,3,5-trimethylcyclohexyl methacrylate, and the thermoplastic (co)polymer core includes a unit derived from at least one polymerizable monomer selected from the group consisting of (meth)acrylate-based monomer containing an aliphatic amino radical, nitrogen-containing heterocyclic vinyl monomer, N-vinyl-substituted ring-like amide monomer, amino radical-containing and aromatic-substituted ethylene monomer and nitrogen-containing vinyl ether monomer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-284956

(P2002-284956A)

(43) 公開日 平成14年10月3日 (2002.10.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 51/00		C 0 8 L 51/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		C 0 8 L 57/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 57/00		C 0 9 D 11/00	4 J 0 3 9
C 0 9 D 11/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
審査請求 有 請求項の数40 O L (全 21 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-116 (P2002-116)

(22) 出願日 平成14年1月4日 (2002.1.4)

(31) 優先権主張番号 6 0 / 2 5 8, 7 8 4

(32) 優先日 平成12年12月29日 (2000.12.29)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 390019839

三星電子株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416

(72) 発明者 ジュリー ユ クワン

アメリカ合衆国 エムエヌ55129 ウッド

バリー イーグルバレーサークル2855

(72) 発明者 ジェームズ エー ベーカー

アメリカ合衆国 ダブリュアイ54016 ハ

ドソン チェストナットドライブ2105

(74) 代理人 100095957

弁理士 亀谷 美明 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オルガノゾル及びオルガノゾルを含む液体インク

(57) 【要約】

【課題】 オルガノゾル及びオルガノゾルを含む液体インクを提供する。

【解決手段】 キャリア液体と、キャリア液体に不溶性の熱可塑性(コ)ポリマーコアに共有結合されている(コ)ポリマー-立体安定剤を含むグラフト(コ)ポリマー及び着色剤を含み、立体安定剤が3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレートから誘導されたユニットを含み、熱可塑性(コ)ポリマーコアが、脂肪族アミノラジカルを含む(メタ)アクリレート系モノマー、窒素含有複素環ビニールモノマー、N-ビニール置換された環類似アミドモノマー、アミノラジカルを含む芳香族置換されたエチレンモノマー及び窒素含有ビニールエーテルモノマーよりなる群から選択された一つ以上の重合性モノマーから誘導されたユニットを含む。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 キャリア液体と、前記キャリア液体に不溶性の熱可塑性(コ)ポリマーコアに共有結合されている(コ)ポリマー立体安定剤を含むグラフト(コ)ポリマーを含み、前記熱可塑性(コ)ポリマーコアは、脂肪族アミノラジカルを有する(メタ)アクリレート系モノマー、窒素含有複素環ビニールモノマー、N-ビニール置換された環類似アミドモノマー、アミノラジカルを含む芳香族置換されたエチレンモノマー及び窒素含有ビニールエーテルモノマーよりなる群から選択された一つ以上の重合性モノマーから誘導されたユニットを含む、ことを特徴とするオルガノゾル。

【請求項2】 前記脂肪族アミノラジカルを有する(メタ)アクリレート系モノマーは、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ヒドロキシエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-ベンジル、N-エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジベンジルアミノエチル(メタ)アクリレート及びN-オクチル、N、N-ジヘキシルアミノエチル(メタ)アクリレートよりなる群から選択された一つ以上である、ことを特徴とする請求項1に記載のオルガノゾル。

【請求項3】 前記窒素含有複素環ビニールモノマーは、N-ビニールイミダゾール、N-ビニールインダゾール、N-ビニールテトラゾール、2-ビニールピリジン、4-ビニールピリジン、2-メチル-5-ビニールピリジン、2-ビニールキノリン、4-ビニールキノリン、2-ビニールピラジン、2-ビニールオキサゾール及び2-ビニールベンゾオキサゾールよりなる群から選択された一つ以上である、ことを特徴とする請求項1に記載のオルガノゾル。

【請求項4】 前記N-ビニール置換された環類似アミドモノマーは、N-ビニールピロリドン、N-ビニールピペリドン、N-ビニールオキサゾリドン、N-メチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルエチルアクリルアミド、N-p-メトキシフェニルアクリルアミド、アクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジブチルアクリルアミド、N-メチル、N-フェニルアクリルアミド、ピペリジンアクリレート及びモルホリンアクリレートよりなる群から選択された一つ以上である、ことを特徴とする請求項1に記載のオルガノゾル。

【請求項5】 前記アミノラジカル含有芳香族置換されたエチレンモノマーは、ジメチルアミノスチレン、ジエチルアミノスチレン、ジエチルアミノメチルスチレン及びジオクチルアミノスチレンよりなる群から選択された一つ以上である、ことを特徴とする請求項1に記載のオルガノゾル。

【請求項6】 前記窒素含有ビニールエーテルモノマーは、ビニールN-エチル-N-フェニルアミノエチルエーテル、ビニール-N-ブチル-N-フェニルアミノエチルエーテル、トリエタノールアミンジビニールエーテル、ビニールジフェニルアミノエチルエーテル、ビニールピロリジルアミノエーテル、ビニール-ベーターモルホリノエチルエーテル、N-ビニールヒドロキシエチルベンズアミド及びm-アミノフェニルビニールエーテルよりなる群から選択された一つ以上である、ことを特徴とする請求項1に記載のオルガノゾル。

【請求項7】 前記立体安定剤の重量平均分子量は、100,000~300,000ダルトンである、ことを特徴とする請求項1に記載のオルガノゾル。

【請求項8】 前記コアと安定剤との混合重量比は、1:1~15:1である、ことを特徴とする請求項1に記載のオルガノゾル。

【請求項9】 前記コアと安定剤との混合重量比は、2:1~10:1である、ことを特徴とする請求項1に記載のオルガノゾル。

【請求項10】 前記コアと安定剤との混合重量比は、4:1~8:1である、ことを特徴とする請求項1に記載のオルガノゾル。

【請求項11】 前記キャリア液体は、カウリーブタノール数値が30以下である、ことを特徴とする請求項1に記載のオルガノゾル。

【請求項12】 キャリア液体と、前記キャリア液体に不溶性の熱可塑性(コ)ポリマーコアに共有結合されている(コ)ポリマー立体安定剤を含むグラフト(コ)ポリマーを含み、前記立体安定剤が3,3,5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレートから誘導されたユニットを含む、ことを特徴とするオルガノゾル。

【請求項13】 前記立体安定剤は、ヒルデブランド溶解度変数が $17.14 \text{ MPa}^{1/2}$ 以下である重合性モノマーをさらに含む、ことを特徴とする請求項12に記載のオルガノゾル。

【請求項14】 前記立体安定剤は、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、n-オクタデシルアクリレート及びn-オクタデシルメタクリレートよりなる群から選択された一つ以上の重合性モノマーをさらに含む、ことを特徴とする請求項12に記載のオルガノゾル。

【請求項15】 前記立体安定剤の重量平均分子量は、100,000~300,000ダルトンである、ことを特徴とする請求項12に記載のオルガノゾル。

【請求項16】 前記コアと安定剤との混合重量比は、1:1~15:1である、ことを特徴とする請求項12に記載のオルガノゾル。

【請求項17】 前記コアと安定剤との混合重量比は、2:1~10:1である、ことを特徴とする請求項12に記載のオルガノゾル。

【請求項18】 前記コアと安定剤との混合重量比は、4：1～18：1である、ことを特徴とする請求項12に記載のオルガノゾル。

【請求項19】 前記キャリア液体は、カウリーブタノール数値が30以下である、ことを特徴とする請求項12に記載のオルガノゾル。

【請求項20】 キャリア液体と、前記キャリア液体に不溶性の熱可塑性(コ)ポリマーコアに共有結合されている(コ)ポリマー立体安定剤を含むグラフト(コ)ポリマーを含み、前記立体安定剤は、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレートから誘導されたユニットを含み、前記熱可塑性(コ)ポリマーコアは、脂肪族アミノラジカルを含む(メタ)アクリレート系モノマー、窒素含有複素環ビニールモノマー、N-ビニール置換された環類似アミドモノマー、アミノラジカルを含む芳香族置換されたエチレンモノマー及び窒素含有ビニールエーテルモノマーよりなる群から選択された一つ以上の重合性モノマーから誘導されたユニットを含む、ことを特徴とするオルガノゾル。

【請求項21】 前記脂肪族アミノラジカルを含む(メタ)アクリレートモノマーは、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ヒドロキシエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-ベンジル、N-エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジベンジルアミノエチル(メタ)アクリレート及びN-オクチル、N, N-ジヘキシルアミノエチル(メタ)アクリレートよりなる群から選択された一つ以上である、ことを特徴とする請求項20に記載のオルガノゾル。

【請求項22】 前記窒素含有複素環ビニールモノマーは、N-ビニールイミダゾール、N-ビニールインダゾール、N-ビニールテトラゾール、2-ビニールピリジン、4-ビニールピリジン、2-メチル-5-ビニールピリジン、2-ビニールキノリン、4-ビニールキノリン、2-ビニールピラジン、2-ビニールオキサゾール及び2-ビニールベンゾオキサゾールよりなる群から選択された一つ以上である、ことを特徴とする請求項20に記載のオルガノゾル。

【請求項23】 前記N-ビニール置換された環類似アミドモノマーは、N-ビニールピロリドン、N-ビニールピペリドン、N-ビニールオキサゾリドン、N-メチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルエチルアクリルアミド、N-p-メトキシフェニルアクリルアミド、アクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジブチルアクリルアミド、N-メチル、N-フェニルアクリルアミド、ピペリジンアクリレート及びモルホリンアクリレートよりなる群から選択された一つ以上である、ことを特

徴とする請求項20に記載のオルガノゾル。

【請求項24】 前記アミノラジカル含有芳香族置換されたエチレンモノマーは、ジメチルアミノスチレン、ジエチルアミノスチレン、ジエチルアミノメチルスチレン及びジオクチルアミノスチレンよりなる群から選択された一つ以上である、ことを特徴とする請求項20に記載のオルガノゾル。

【請求項25】 前記窒素含有ビニールエーテルモノマーは、ビニールN-エチル-N-フェニルアミノエチルエーテル、ビニール-N-ブチル-N-フェニルアミノエチルエーテル、トリエタノールアミンジビニールエーテル、ビニールジフェニルアミノエチルエーテル、ビニールピロリジルアミノエーテル、ビニール-ベターモルホリンエチルエーテル、N-ビニールヒドロキシエチルベンズアミド及びm-アミノフェニルビニールエーテルよりなる群から選択された一つ以上である、ことを特徴とする請求項20に記載のオルガノゾル。

【請求項26】 前記立体安定剤は、ヒルデブランド溶解度変数が $17.14 \text{ MPa}^{1/2}$ 以下である重合性モノマーをさらに含む、ことを特徴とする請求項20に記載のオルガノゾル。

【請求項27】 前記立体安定剤は、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、n-オクタデシルアクリレート及びn-オクタデシルメタクリレートよりなる群から選択された一つ以上の重合性モノマーをさらに含む、ことを特徴とする請求項20に記載のオルガノゾル。

【請求項28】 前記立体安定剤の重量平均分子量は、100, 000～300, 000ダルトンである、ことを特徴とする請求項20に記載のオルガノゾル。

【請求項29】 前記コアと安定剤との混合重量比は、1：1～15：1である、ことを特徴とする請求項20に記載のオルガノゾル。

【請求項30】 前記コアと安定剤との混合重量比は、2：1～10：1である、ことを特徴とする請求項20に記載のオルガノゾル。

【請求項31】 前記コアと安定剤との混合重量比は、4：1～18：1である、ことを特徴とする請求項20に記載のオルガノゾル。

【請求項32】 前記キャリア液体は、カウリーブタノール数値が30以下である、ことを特徴とする請求項20に記載のオルガノゾル。

【請求項33】 キャリア液体と、前記キャリア液体に不溶性の熱可塑性(コ)ポリマーコアに共有結合されている(コ)ポリマー立体安定剤を含むグラフト(コ)ポリマーと、着色剤とを含み、前記熱可塑性(コ)ポリマーコアは、脂肪族アミノラジカルを含む(メタ)アクリレート系モノマー、窒素含有複素環ビニールモノマー、N-ビニール置換された環類似アミドモノマー、アミノラジカルを含む芳香族置換されたエチレンモノマー及び窒素含有

ビニールエーテルモノマーよりなる群から選択された一つ以上の重合性モノマーから誘導されたユニットを含む、ことを特徴とする液体インク。

【請求項34】 前記脂肪族アミノラジカルを含む(メタ)アクリレート系モノマーは、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ヒドロキシエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-ベンジル、N-エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジベンジルアミノエチル(メタ)アクリレート及びN-オクチル、N、N-ジヘキシルアミノエチル(メタ)アクリレートよりなる群から選択された一つ以上である、ことを特徴とする請求項33に記載の液体インク。

【請求項35】 前記キャリア液体は、カウリブタノール数値が30以下である、ことを特徴とする請求項33に記載の液体インク。

【請求項36】 キャリア液体と、前記キャリア液体に不溶性の熱可塑性(コ)ポリマーコアに共有結合されている(コ)ポリマー立体安定剤を含むグラフト(コ)ポリマーと、着色剤とを含み、前記立体安定剤は、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレートから誘導されたユニットを含む、ことを特徴とする液体インク。

【請求項37】 前記キャリア液体はカウリブタノール数値が30以下である、ことを特徴とする請求項36に記載の液体インク。

【請求項38】 キャリア液体と、前記キャリア液体に不溶性の熱可塑性(コ)ポリマーコアに共有結合されている(コ)ポリマー立体安定剤を含むグラフト(コ)ポリマーと、着色剤とを含み、前記立体安定剤は、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレートから誘導されたユニットを含み、前記熱可塑性(コ)ポリマーコアは、脂肪族アミノラジカルを含む(メタ)アクリレート系モノマー、窒素含有複素環ビニールモノマー、N-ビニール置換された環類似アミドモノマー、アミノラジカルを含む芳香族置換されたエチレンモノマー及び窒素含有ビニールエーテルモノマーよりなる群から選択された一つ以上の重合性モノマーから誘導されたユニットを含む、ことを特徴とする液体インク。

【請求項39】 脂肪族アミノラジカルを含む(メタ)アクリレート系モノマーは、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ヒドロキシエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-ベンジル、N-エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジベンジルアミノエチル(メタ)アクリレート及びN-オクチル、N、N-ジヘキシルアミノエチル(メタ)アクリレートよりなる群から選択された一つ以上である、ことを特徴とする請求項38に記載の液体インク。

【請求項40】 前記キャリア液体は、カウリブタノール数値が30以下である、ことを特徴とする請求項38に記載の液体インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オルガノゾル及びオルガノゾルを含む液体インクに関し、さらに詳細には、インク転写工程、イオノグラフ、バブルジェット(登録商標)、エレクトログラフ及び電子写真カラープリンティング及びブルーフィング工程を含むあらゆる画像形成工程に使用されて電荷形成能力、分散安定性及び耐ブロッキング性が改善されたオルガノゾル及びオルガノゾルを含む液体インクに関する。

【0002】

【従来の技術】液体インクは、例えば、オフセット、バブルジェット(登録商標)、インクジェット、彫刻凹版印刷、輪転グラビア印刷、エレクトログラフ法及び電子写真プリンティングなどの画像形成及び印刷工程で広く使用されている。最終的なインク組成物及びその適用工程が実質的に異なるとしても、液体インク用顔料分散液として要求される全ての特性は、各工程では大部分同一に好ましい特性である。例えば、せん断変形条件及び高電圧電界下で使用されない顔料分散液の安定性は、液体インクの最終的な用途に関係なく重要に考慮しなければならない。安定性が改善された顔料分散液の開発によってインク組成をさらに自由に構成でき、これを利用して印刷工程の効率を向上して、廃棄物量を減少する研究が続けられている。なお、ここで液体インクとは、写真複写器、レーザープリンタ、ファクシミリなどの装置を含む電子写真分野で使用される液体トナー又は現像液をいう。

【0003】電子写真工程は、通常、帯電された光導電体を画像パターン方向によって光を照射して露光することによって帯電された光導電体上に静電氣的イメージ潜像を形成する段階、光導電体を液体現像液と接触させて臨時画像を現像する段階及び最後にイメージを受容体に転写する段階を含む。最終的な転写段階は光導電体から直接的に又は中間輸送メンバーを通じて間接的に形成する。現像された画像は通常、熱及び/又は圧力を受けて画像を受容体に永久に溶融させる。

【0004】液体トナーは通常、トナー粒子と公知の帯電粒子の分散液のキャリアの役割をする絶縁性液体を含む。前記トナー粒子は、通常、少なくとも着色剤(例えば、顔料又は染料)及びポリマーバインダーよりなる。

【0005】電荷調節剤は、トナー粒子上の電荷の極性及び大きさを調節する目的で液体現像液成分に含まれることが多い。

【0006】液体トナーは2種類に分類される。便宜上、これは通常的な液体トナー及びオルガノゾルトナーに分類され、これらのうちオルガノゾルトナーが安定性

の面で電子写真分野でさらに好ましい。

【0007】安定したオルガノゾルは、ポリマーバインダーのコロイダル粒子(直径: 0.1~1 $\mu$ m)を含む。前記オルガノゾル粒子は通常、低誘電性炭化水素溶媒で非水溶性分散重合によって合成する。これらオルガノゾル粒子は物理的に吸着されたり化学的にグラフトされた溶解性ポリマーの使用で凝集されずに立体的に安定している。このような立体安定化メカニズムは、文献(コロイダル分散液のポリマー安定化)(Napper, D. H., Academic Press, New York, N. Y., 1983)に詳細に記載されている。自体的に安定化したオルガノゾルを効果的に合成する方法は、当該技術分野の当業者に公知であって、文献有機媒体での分散液重合(Dispersion Polymerization in Organic Media, K. E. J. Barrett, ed., John Wiley: New York, N. Y., 1975)に記載されている。

【0008】最も一般的な非水溶性分散重合方法は、炭化水素媒質に溶解されるエチレン不飽和モノマー(例えばアクリル酸又はメタクリル酸モノマー)一つ以上をプレフォーム両親媒性ポリマーの存在下で重合させる際に実施するフリーラジカル重合法である。プレフォーム両親媒性ポリマーは安定剤であって、これは二つの独特なユニットで構成される。第1ユニットは炭化水素媒質に対して本質的に不溶性であり、第2ユニットは炭化水素媒質で自由に溶解される。

【0009】オルガノゾル粒子を製造するための重合反応の実施によりモノマーが少しずつポリマーに転換されてポリマーの分子量が臨界分子量に到達すれば、ポリマーはその溶解度限界を外れて溶液から沈殿物の形に分離されて“コア”粒子を形成する。その後、両親媒性ポリマーはコアに吸着されたりイオン結合又は共有結合を形成しており、これによってコアは成長して離散粒子を形成する。モノマーがなくなるまで粒子は成長し、続いてコアに付着された両親媒性ポリマー“シェル”は、成長するコア粒子が凝集されずに立体的に安定化できるようにする。このように形成された非水溶性コロイダル分散液(オルガノゾル)は数平均直径が0.05~5 $\mu$ m範囲のコア/シェルポリマー粒子を含む。

【0010】その後、前記オルガノゾルは着色剤顔料及び電荷ディレクタを単純導入したり又は混合し、高せん断均質化、ボールミリング、摩砕器ミリング、高エネルギービード(サンド)ミリング又は当該技術分野で分散液の形成において粒子大きさを縮小するのに効果的であると公知の他の粒子大きさ縮小工程又は混合手段による処理過程を経ることによって液体トナーを作製することができる。

【0011】ミリング時に分散液に機械的エネルギーを加えて顔料凝集体を一次粒子(数平均直径0.05~

1.0 $\mu$ m)で作製し、オルガノゾルを新しく形成された顔料表面に付着できるようにフラグメントに粉碎する役割をし、顔料粒子が凝集しないように立体的に安定化させる。

【0012】電荷ディレクタは、顔料及び/又はオルガノゾルの表面上に物理的に又は化学的に吸着される。その結果、0.05~5.0 $\mu$ m数平均直径範囲の粒子大きさを有する粒子を含んで立体的に安定化した帯電された非水溶性顔料分散液が得られ、この分散液でトナー粒子は数平均粒子直径が0.15~1.0 $\mu$ mである。このように立体的に安定化した分散液は高解像度の印刷物制作時に理想的である。

【発明が解決しようとする課題】

【0013】しかしながら、上記従来技術では、液体インク製造時において、最終の受容体に対する画像の粘着性(tack)の問題がある。即ち、画像が残留粘着性を有すると、画像は他の表面と接触して浮き彫りで印刷又は除去される。このような現象をブロッキングという。このような現象は、特に印刷シートがスタックに配置されたり、印刷シートがプリンタから収集器に移動する時に発生する。画像が粘着性を有する場合には、画像の一部分が隣接シートの裏面に付着あるいは転写される。このような現象を未然に防止するために画像の表面上にフィルムラミネート又は保護層を形成することが一般的である。このように、保護層形成用物質の材料コストが追加され、保護層形成過程がさらに追加されるという問題がある。

【0014】さらに、迅速な自己固定液体インクの製造時において、貯蔵する間に凝集安定性及び沈降安定性に優れた液体インクを得ることが困難であるという問題がある。即ち、安定したオルガノゾルを含有しているフィルム形成用液体インクが凝集安定性又は沈降安定性に優れているということが当該技術分野で公知であるが、凝集安定性及び沈降安定性を両方とも認め難い。オルガノゾルの凝集安定性はコア/シェル粒子が粒子のさらに大きいグループに効果的に凝集される傾向と関係がある。オルガノゾルの沈降安定性はオルガノゾルの成分、特に着色剤粒子が分散液又は懸濁液で沈殿しようとする傾向と関係がある。したがって、凝集安定性及び沈降安定性に優れた液体インク組成物が要求される。

【0015】また、液体インクの製造時、液体インクの電荷形成能力に優れたものが好ましいが、これはインク内に電荷が十分に形成されて電界下で移動した後、感光体上の電荷差に基づいて感光体の画像領域に異にプレートされる。液体インクの電荷形成能力はイオン伝導度及び移動度によって測定される。通常、インク伝導度及びインク移動度に優れた液体インクが好ましい。

【0016】したがって、本発明の目的は、分散安定性、耐ブロッキング性及び電荷形成能力に優れる、新規かつ改良されたオルガノゾル及びオルガノゾルを含む液

体インクを提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の第1の観点においては、キャリア液体と、前記キャリア液体に不溶性の熱可塑性(コ)ポリマーコアに共有結合されている(コ)ポリマー立体安定剤を含むグラフト(コ)ポリマーを含み、前記熱可塑性(コ)ポリマーコアが、脂肪族アミノラジカルを有する(メタ)アクリレート系モノマー、窒素含有複素環ビニールモノマー、N-ビニール置換された環類似アミドモノマー、アミノラジカルを含む芳香族置換されたエチレンモノマー及び窒素含有ビニールエーテルモノマーよりなる群から選択された一つ以上の重合性モノマーから誘導されたユニットを含む、ことを特徴とするオルガノゾル分散液が提供される。

【0018】また、キャリア液体と、前記キャリア液体に不溶性の熱可塑性(コ)ポリマーコアに共有結合されている(コ)ポリマー立体安定剤を含むグラフト(コ)ポリマーを含み、前記立体安定剤が3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレートから誘導されたユニットを含む、如く構成することができる。

【0019】また、キャリア液体と、キャリア液体に不溶性の熱可塑性(コ)ポリマーコアに共有結合されている(コ)ポリマー立体安定剤を含むグラフト(コ)ポリマーを含み、前記立体安定剤が3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレートから誘導されたユニットを含み、前記熱可塑性(コ)ポリマーコアが、脂肪族アミノラジカルを含む(メタ)アクリレート系モノマー、窒素含有複素環ビニールモノマー、N-ビニール置換された環類似アミドモノマー、アミノラジカルを含む芳香族置換されたエチレンモノマー及び窒素含有ビニールエーテルモノマーよりなる群から選択された一つ以上の重合性モノマーから誘導されたユニットを含む、如く構成することができる。

【0020】上記課題を解決するため、本発明の第2の観点においては、キャリア液体と、前記キャリア液体に不溶性の熱可塑性(コ)ポリマーコアに共有結合されている(コ)ポリマー立体安定剤を含むグラフト(コ)ポリマーと、着色剤とを含み、前記熱可塑性(コ)ポリマーコアが、脂肪族アミノラジカルを含む(メタ)アクリレート系モノマー、窒素含有複素環ビニールモノマー、N-ビニール置換された環類似アミドモノマー、アミノラジカルを含む芳香族置換されたエチレンモノマー及び窒素含有ビニールエーテルモノマーよりなる群から選択された一つ以上の重合性モノマーから誘導されたユニットを含む、ことを特徴とする液体インクが提供される。

【0021】また、キャリア液体と、前記キャリア液体に不溶性の熱可塑性(コ)ポリマーコアに共有結合されている(コ)ポリマー立体安定剤を含むグラフト(コ)ポリマーと、着色剤とを含み、前記立体安定剤が3, 3, 5-

トリメチルシクロヘキシルメタクリレートから誘導されたユニットを含む、如く構成することができる。

【0022】また、キャリア液体と、前記キャリア液体に不溶性の熱可塑性(コ)ポリマーコアに共有結合されている(コ)ポリマー立体安定剤を含むグラフト(コ)ポリマーと、着色剤とを含み、前記立体安定剤が3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレートから誘導されたユニットを含む、熱可塑性(コ)ポリマーコアが、脂肪族アミノラジカルを含む(メタ)アクリレート系モノマー、窒素含有複素環ビニールモノマー、N-ビニール置換された環類似アミドモノマー、アミノラジカルを含む芳香族置換されたエチレンモノマー及び窒素含有ビニールエーテルモノマーよりなる群から選択された一つ以上の重合性モノマーから誘導されたユニットを含む、如く構成することができる。

【0023】また、前記オルガノゾル及び液体インクにおいて、前記脂肪族アミノラジカルを有する(メタ)アクリレート系モノマーが、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ヒドロキシエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-ベンジル、N-エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジベンジルアミノエチル(メタ)アクリレート及びN-オクチル、N, N-ジヘキシルアミノエチル(メタ)アクリレートよりなる群から選択された一つ以上である。そして前記窒素含有複素環ビニールモノマーは、N-ビニールイミダゾール、N-ビニールインダゾール、N-ビニールテトラゾール、2-ビニールピリジン、4-ビニールピリジン、2-メチル-5-ビニールピリジン、2-ビニールキノリン、4-ビニールキノリン、2-ビニールピラジン、2-ビニールオキサゾール及び2-ビニールベンゾオキサゾールよりなる群から選択された一つ以上である、如く構成することができる。

【0024】また、前記N-ビニール置換された環類似アミドモノマーは、N-ビニールピロリドン、N-ビニールピペリドン、N-ビニールオキサゾリドン、N-メチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルエチルアクリルアミド、N-p-メトキシフェニルアクリルアミド、アクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジブチルアクリルアミド、N-メチル、N-フェニルアクリルアミド、ピペリジンアクリレート及びモルホリンアクリレートよりなる群から選択された一つ以上である、如く構成することができる。

【0025】また、前記アミノラジカル含有芳香族置換されたエチレンモノマーは、ジメチルアミノスチレン、ジエチルアミノスチレン、ジエチルアミノメチルスチレン及びジオクチルアミノスチレンよりなる群から選択さ



れた一つ以上である、如く構成することができる。

【0026】また、前記窒素含有ビニールエーテルモノマーは、ビニールN-エチル-N-フェニルアミノエチルエーテル、ビニール-N-ブチル-N-フェニルアミノエチルエーテル、トリエタノールアミンジビニールエーテル、ビニールジフェニルアミノエチルエーテル、ビニールピロリジルアミノエーテル、ビニール-ベターモルホリノエチルエーテル、N-ビニールヒドロキシエチルベンズアミド及びm-アミノフェニルビニールエーテルよりなる群から選択された一つ以上である、如く構成することができる。

【0027】また、前記オルガノゾルにおいて、立体安定剤の重量平均分子量は、100,000~300,000ダルトンであり、前記コアと安定剤との混合重量比は、1:1~15:1、好ましくは2:1~10:1、さらに好ましくは4:1~8:1である。

【0028】また、前記オルガノゾル分散液を構成するキャリア液体はカウリーブタノール数値が30以下であることが好ましい。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態について、詳細に説明する。尚、以下の説明において、同一の機能及び構成を有する構成要素については、重複説明を省略する。

【0030】（第1の実施の形態）本実施形態にかかる液体インクは、主に電子写真オフィス印刷に関する。かかる液体トナーは、上記用途のみに限定されることなく、高速印刷プレス、フォトコピー装置、マイクロフィルム再生装置、ファクシミリ印刷、インクジェット印刷器、装置記録装置などの他の画像形成工程、印刷工程又はインク転写工程に適用することができる。

【0031】本実施形態にかかる液体インク組成物は、着色剤と、キャリア液体に分散されているオルガノゾルとを含む。ここで着色剤の含量は、オルガノゾル固形分100重量部を基準として1~60重量部を使用する。着色剤の含量が上記範囲外にある場合には、画像の品質が低下するので好ましくない。上記液体インク組成物は、キャリア液体及び電荷調節剤をさらに含む。このとき、キャリア液体の含量は、所望の組成物の物性によって可変的であるが、本実施形態では、オルガノゾル固形分100重量部を基準として100~1,000重量部を使用する。電荷調節剤はオルガノゾル固形分100重

量部を基準として0.01~10重量部を使用する。電荷調節剤の含量が上記範囲外にある場合には、トナー粒子の表面に電荷の極性が均一にならないので好ましくない。

【0032】液体インク組成物は、凝集あるいは沈降せずにフィルムに迅速に形成でき（迅速な自己固定）、このような特性を有するインクが特に電子写真工程、イオングラフ又は静電氣的画像形成工程及び他の一般的な印刷工程で有用である。

【0033】本実施形態のオルガノゾル分散液はキャリア液体と、上記キャリア液体に不溶性の熱可塑性(コ)ポリマーコアとこのコアに共有結合されている(コ)ポリマー-立体安定剤を含むグラフトコポリマーとを含んでなる。ここでキャリア液体の含量は熱可塑性(コポリマー)コア形成用モノマーの総重量100重量部を基準として300~3,000重量部であることが好ましい。ここでキャリア液体の含量が上記範囲を外れる場合にはオルガノゾル分散液の物性が落ちるため好ましくない。

【0034】“カウリーブタノール”はASTMテスト法D1133-54Tに関するものである。このカウリーブタノール(KB)数値は標準溶液のカウリー樹脂の1-ブタノール溶液での炭化水素希釈液の付加許容度を測定するものであって、標準カウリー1-ブタノール溶液20gに付加されて所定の混濁度を得られる25℃での溶媒の体積(ml)で示す。参考で、KB標準値について調べれば、トルエンのKB数値は105であり、ヘプタン75%及びトルエン25%よりなる混合物のKB数値は40である。

【0035】本実施形態のオルガノゾルでポリマー粒子は両親媒性(コ)ポリマーである。両親媒性(コ)ポリマーは不溶性熱可塑性(コ)ポリマーコアに共有結合されており、溶解性又は制限的に不溶性の高分子量(コ)ポリマー-立体安定剤を含む。安定剤が3,3,5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレートである時、分散されたトナー粒子が凝集及び沈降に対して優れた安定性を示す。

【0036】下記表1には電子写真トナー用通常のキャリア液体のカウリーブタノール数値とヒルデブランド溶解度変数を示し、下記表2には一般のモノマーのヒルデブランド溶解度変数とガラス遷移温度を示す。

【0037】

【表1】

## 25℃の溶媒値

溶媒の名称 (商品名)	ASTMテスト法 D1133-54Tによって 測定したカウリーブタノール 数値(mL)	ヒルデブランド 溶解度変数 (MPa <sup>1/2</sup> )
Norpar15	18	13.99
Norpar13	22	14.24
Norpar12	23	14.30
NorparV	25	14.42
Exxsol D80	28	14.60

出処:ポリマーハンドブック(Polymer Handbook, 3rd E  
d., J. Brandrup E.H. Immergut, Eds, John Wiley,  
NY, p.VII/522(1989))の式#31から計算されたものである。

【0038】

【表2】

モノマー名称	ヒルデブランド 溶解度変数 (MPa <sup>1/2</sup> )	ガラス 遷移温度(℃)
n-オクタデシルメタクリレート	16.77	-100
n-オクタデシルアクリレート	16.82	-55
ラウリルメタクリレート	16.84	-65
ラウリルアクリレート	16.95	-30
2-エチルヘキシルメタクリレート	16.97	-10
2-エチルヘキシルアクリレート	17.03	-55
n-ヘキシルメタクリレート	17.13	-5
t-ブチルメタクリレート	17.16	107
n-ブチルメタクリレート	17.22	20
n-ヘキシルアクリレート	17.30	-60
n-ブチルアクリレート	17.45	-55
エチルメタクリレート	17.90	66
エチルアクリレート	18.04	-24
メチルメタクリレート	18.17	105
ビニールアセテート	19.40	30
メチルアクリレート	20.2	5

【0039】スモールグループ方法(Small's Group Contribution Method)(Small, P.A., Journal of Applied Chemistry 3p.71(1953))  
40 を利用して計算し、ポリマーハンドブック((3rd ed., J. Brandrup E.H. Immergut, Eds., John Wiley, NY, pp.VII/525(1989))のグループ寄与法を利用する。

\* ポリマーハンドブック(3rd ed., J. Brandrup E.H. Immergut, Eds., John Wiley, NY, pp.VII/209-277(1989))。

【0040】キャリア液体は、当該技術分野で公知の多様な物質から選択されるが、カウリーブタノール数値が3

0以下であるものを使用することが好ましい。キャリア液体は通常、親油性であって、化学的に安定して絶縁性を有する。ここで“絶縁性を有する液体”とは、低誘電定数及び高い電気的抵抗率を有する液体をいう。好ましくは、このような液体は誘電定数が5以下、特に1~5であり、より好ましくは誘電定数が1~3である。この時キャリア液体の電気的抵抗率は $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、より好ましくは $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、特に $10^{10} \sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ である。

【0041】また、キャリア液体は、好ましくは比較的粘性が少なく、現像時に帯電粒子を移動させ、揮発性が十分に最終的な画像が形成された基板から好適に除去できる。しかし、キャリア液体は非揮発性もあって貯蔵された現像液からキャリア液体が蒸発することによる損失

を最小化できる。また、キャリア液体は、液体電子写真工程で使用される物質又は装置、特に感光体及びその異型表面に対して化学的に不活性でなければならない。

【0042】キャリア流体の非制限的な例としては、脂肪族炭化水素(n-ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等)、脂環族炭化水素(シクロペンタン、シクロヘキサン等)、芳香族炭化水素(ベンジン、トルエン、キシレン等)、ハロゲン化した炭化水素溶媒(塩素化したアルカン、フッ素化したアルカン、クロロフルオロカーボン等)、シリコンオイル類及びこれら混合物をあげられる。キャリア流体としては特にIsopar G、Isopar H、Isopar K、Isopar L、Isopar M及びIsopar V(Exxon Corporation)などの分枝型パラフィン溶媒混合物であることが好ましく、最も好ましいキャリア流体としてはNorpar 12、Norpar 13及びNorpar 15(Exxon Corporation)などの脂肪族炭化水素溶媒混合物が挙げられる。グラフト安定剤は、樹脂コア部分とグラフト反応を起こしてインク粒子を安定化させる役割を果たす。

【0043】グラフト安定剤の組成物は、通常、グラフト安定剤のヒルデブランド溶解度変数をキャリア流体のそれと殆ど対等になるようにして安定剤がキャリア溶媒に溶解されて十分に溶媒化できるものを選択する。グラフト安定剤としては、キャリア液体対ヒルデブランド溶解度変数差が $3.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 未満(特に $1.0 \sim 3.0 \text{ MPa}^{1/2}$ )の重合性化合物であればいずれも使用可能である。また、もしキャリア液体対安定剤の有効ヒルデブランド溶解度変数差が $3.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 以下(特に $1.0 \sim 3.0 \text{ MPa}^{1/2}$ )以下であれば、キャリア流体対ヒルデブランド溶解度変数差が $3.0 \text{ MPa}^{1/2}$ を超過する重合性化合物は、コポリマーグラフト安定剤の形成時に利用される。

【0044】グラフト安定剤(シエル)とキャリア液体とのヒルデブランド溶解度変数の絶対値差は、 $2.6 \text{ MPa}^{1/2}$ 以下(特に $2.0 \sim 2.6 \text{ MPa}^{1/2}$ )であることが特に好ましい。

【0045】通常、ラウリルメタクリレート(LMA)及びオクタデシルアクリレート(ODA)などの $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ アクリレート及びメタクリレートから誘導されたグラフト安定剤は、炭化水素キャリアに非常によく溶解されるが、その理由は、上記グラフト安定剤構成物質のヒルデブランド溶解度変数が炭化水素キャリアのそれと類似しているからである。しかし、 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ アクリレート及びメタクリレートから誘導されたグラフト安定剤は、ガラス遷移温度が低くて粘着性があり耐ブロッキング性が不良なので商業的液体インク用として好適でない。それにも拘わらず、かかるグラフト安定剤が、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレート(TCHMA)と共重合して改質されれば、これらの粘着性

及び耐ブロッキング性は非常に改善され、TCHMAのホモポリマーはガラス遷移温度が $125^\circ\text{C}$ で高いが、多くの一般のキャリア液体に溶解される。TCHMAを $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ アクリレート及び/又はメタクリレートのうち少なくとも一つと共重合させることによってグラフト安定剤を形成すれば、グラフト安定剤のガラス遷移温度は上昇し、キャリア液体での溶解度によって否定的な影響を受けない。転写された画像のオフセット転写効率が高く、優れた耐ブロッキング性を有するためにはグラフト安定剤のガラス遷移温度が $-10 \sim 30^\circ\text{C}$ でなければならない、より好ましくは $-5 \sim 15^\circ\text{C}$ である。

【0046】グラフト安定剤組成物形成用 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの非制限的な例として、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシル(ラウリル)アクリレート、オクタデシル(ステアリル)アクリレート、ベヘニルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシル(メタクリレート)、デシルアクリレート、ドデシル(ラウリル)メタクリレート、オクタデシル(ステアリル)メタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート及び上記溶解度変数必須条件を満足する他のアクリレート及びメタクリレートがある。

【0047】グラフト安定剤は、樹脂コア(即ち、コアにグラフトされている)に化学的に結合されていたり又はコア表面に吸着して樹脂コアに物理的に結合された必須領域に残留する。当該技術分野の当業者に公知の多くの反応は、フリーラジカル重合時に溶解性ポリマー安定剤をオルガノゾルコアにグラフトするのに効果的である。

【0048】一般のグラフティング方法は、多官能性フリーラジカルランダムグラフティング;サイクリックエーテル、エステル、アミド又はアセタルの開環重合;エポキシ化反応;不飽和性末端グループを有するヒドロキシ又はアミノ鎖移動剤の反応;エステル化反応(即ち、グリシジルメタクリレートはメタクリル酸と反応して三次アミン触媒下のエステル反応を進行する)及び縮合反応又は重合反応を含む。

【0049】グラフト安定剤は重量平均分子量が $50,000 \sim 1,000,000$ ダルトン(Da)であることが好ましく、より好ましくは $100,000 \sim 500,000$  Da、最も好ましくは $100,000 \sim 300,000$  Daである。グラフト安定剤の重量平均分子量が上記範囲を抜け出す場合には、グラフト安定剤が部分的に溶解可能な領域を外れて安定剤の役割を果たせずにインク粒子が正常に形成せず、インク粒子の分散性及び安定性が不良になるため好ましくない。

【0050】また、グラフト安定剤の多分散性は、液体トナーの画像形成及び転写性能に影響を及ぼす。通常、グラフト安定剤の多分散性(重量平均分子量と数平均分

17

子量の比率)は1.5以下、特に1~1.5、より好ましくは2~5未満、最も好ましくは2~2.5であることが好ましい。

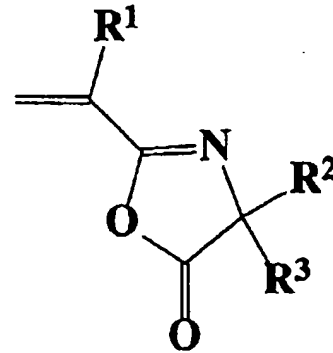
【0051】本実施形態の他の特徴は、新規グラフティングサイトを利用して安定剤を不溶性コアに共有結合させることである。グラフティングサイトはフリーラジカル重合時にグラフト安定剤にヒドロキシ基を導入し、後続のノンフリーラジカル反応段階でこのようなヒドロキシ基の全て又は一部をエチレン不飽和性脂肪族イソシアネート(例：メターイソプロピルジメチルベンジルイソシアネート(*meta-isopropyl dimethylbenzyl isocyanate*: [TM1])又は2-シアナトエチルメタクリレート(2-cyanoethylmethacrylate: [LEM])と触媒下で反応させてポリウレタン結合が形成される。その後、グラフト安定剤は後続のフリーラジカル重合段階中にグラフティングサイトの不飽和ビニルグループとエチレン不飽和性コアモノマー(例：ビニルエステル、特に炭素数7以下のアクリル酸及びメタクリル酸エステル又はビニルアセテート；スチレンなどのビニル系芳香族化合物；アクリロニトリル；*n*-ビニルピロリドン；ビニルクロライド及びビニリデンクロライド)間の反応を通じて初期の不溶性アクリル酸(コ)ポリマーコアに共有結合されている。

【0052】初期の不溶性コア粒子にプレフォームポリマー安定剤をグラフティングさせる時に効果的な方法は、当業者に公知である。例えば、他のグラフティングプロトコールは文献、有機媒体でのバレット分散液重合(K. E. J. Barrett, ed., John Wiley: New York, 1975, section 3, 7-3.8, pp 79-106)に記載されている。ポリマー安定剤をコアにグラフティングするのに特に有用な方法はアンカーグループを利用する方法である。アンカーグループは、粒子のコア部と立体安定剤の溶解成分との共有環を提供する。

【0053】上記アンカーグループを含有するモノマーとしては、アルケニルアズラクトンモノマーと、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ペンタエリトリートルリアクリレート、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、9-オクタデセン-1-オール、シンナミルアルコール、アリルメルカプタン、メタアリルアミンなどのヒドロキシ、アミノ又はメルカプタングループを含む不飽和性親核体間の付加物及び下記構造式を有する2-アルケニル-4, 4-ジアルキルアズラクトンなどのアズラクトン類が好適である。

【0054】

18



【0055】上記式中、R<sup>1</sup>はH又はC1-C5のアルキル基、好ましくはC1のアルキル基であり、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は互いに独立的にC1-C8の低級アルキル基、好ましくはC1-C4のアルキル基である。

【0056】しかし、最も好ましくは、グラフティングメカニズムは、エチレン不飽和性イソシアネート(例：ジメチル-*m*-イソプロピルベンゾイソシアネート(American Cyanamid社)をグラフト安定剤前駆体に以前に導入したヒドロキシ基に(例えば、ヒドロキシエチルメタクリレートの使用によって)グラフティングすることによってなる。

【0057】コアポリマーは安定剤モノマーとの共重合反応によってインサイチュでなる。不溶性樹脂コアの組成物は、優先的に調節されて樹脂コアが低いガラス遷移温度(T<sub>g</sub>)を示し、主成分として樹脂を含むインク組成物を形成することによってコアT<sub>g</sub>以上の温度、好ましくは23℃又はこれより高温で実施される印刷又は画像形成工程時に迅速なフィルム形成(迅速な自己固定)がなされるように調節される。迅速な自己固定は印刷欠点(例えば、汚染、後縁テールリング(trailing-edge tailing))と高速印刷時の不完全な転写を予防する。コアT<sub>g</sub>は23℃以下であり、好ましくは10℃以下、最も好ましくは-10℃以下でなければならない。

【0058】オルガノゾルコアに適した重合性有機化合物の非制限的な例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、他のアクリレート系及びメタクリレートがあって、特にメチルメタクリレート又はエチルアクリレートが最も好ましい。

【0059】安定したインク分散液を形成するためには、オルガノゾル粒子は着色剤顔料粒子と強く相互作用する能力を有しなければならない。オルガノゾル粒子は顔料表面に化学的に結合したり又は物理的に吸着できる成分を含むものが要求される。本発明者らは、オルガノゾルコア内に導入された窒素含有重合性有機化合物は、オルガノゾルと顔料との相互作用を促進してインク分散液を安定化させるということを発見した。

【0060】窒素含有重合性有機化合物の非制限的な具体的な例として、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ヒドロキシエチルアミノ(メタ)アクリレート、N-ベンジル-N-エチルアミノ(メタ)アクリレート、N、N-ジベンジルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-オクチル、N、N-ジヘキシルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの脂肪族アミノラジカルを有する(メタ)アクリレート系；N-ビニールイミダゾール、N-ビニールインダゾール、N-ビニールテトラゾール、2-ビニールピリジン、4-ビニールピリジン、2-メチル-5-ビニールピリジン、2-ビニールキノリン、4-ビニールキノリン、2-ビニールピラジン、2-ビニールオキサゾール、2-ビニールベンゾオキサゾールなどの窒素含有複素環ビニールモノマー；N-ビニールピロリドン、N-ビニールピペリドン、N-ビニールオキサゾリドンなどの内部アミド基を有している環構造にN-ビニールグループが結合された構造を有するN-ビニール置換された環類似アミドモノマー(例：米国特許第5,953,566号に開示された化合物)；N-メチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルエチルアクリルアミド、N-p-メトキシフェニルアクリルアミド、アクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジブチルアクリルアミド、N-メチル、N-フェニルアクリルアミド、ピペリジンアクリレート、モルホリンアクリレートなどの(メタ)アクリレート系；ジメチルアミノスチレン、ジエチルアミノスチレン、ジエチルアミノメチルスチレン、ジオクチルアミノスチレンなどのアミノラジカルを含む芳香族置換されたエチレンモノマー；ビニール-N-エチル-N-フェニルアミノエチルエーテル、ビニール-N-ブチル-N-フェニルアミノエチルエーテル、トリエタノールアミンジビニールエーテル、ビニルジフェニルアミノエチルエーテル、ビニールピロリジルアミノエーテル、ビニール-ベターモルホリノエチルエーテル、N-ビニールヒドロキシエチルベンズアミド、m-アミノフェニルビニールエーテルなどの窒素含有ビニールエーテルモノマーがある。

【0061】他のポリマーは単独で又は上記物質と共に使用可能であるが、このようなポリマーの具体的な例としては、メラミン及びメラミンホルムアルデヒド樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン及びスチレン/アクリル酸(コ)ポリマー、ビニールアセテート及びビニールアセテート/アクリル酸(コ)ポリマー、アクリル酸及びメタクリル酸エステル、セルロースアセテート及びセルロースアセテートブチレート(コ)ポリマー及びポリ(ビニルブチラル)(コ)ポリマーがある。

【0062】樹脂コアと安定剤シエルの最適重量比は1:1~15:1であり、好ましくは2:1~10:1であり、最も好ましくは4:1~8:1である。コア/シエル比率が上記範囲を外れる場合には好ましくない効果が得られる。例えば、コア/シエル比率が15を超える場合には、オルガノゾルを立体的に安定化させるためのグラフト安定剤が不十分でオルガノゾルが凝集されない。コア/シエル比率が1未満である場合には、重合反応の推進力が不十分でシエルが安定したオルガノゾル分散液ではない別の微粒子相が形成された(コ)ポリマー溶液が形成されてしまう。

【0063】オルガノゾルでの粒子サイズは、液体インクの画像形成過程、乾燥過程及び転写過程に影響を及ぼす。好ましくは、オルガノゾルの一次粒子サイズ(動的光散乱法によって決定される)は0.05~5.0 $\mu$ mであり、より好ましくは0.15~1 $\mu$ mであり、最も好ましくは0.20~0.50 $\mu$ mである。

【0064】上記オルガノゾルを利用した液体インクは熱可塑性オルガノゾル樹脂に含まれている着色剤を含む。着色剤としては、当該技術分野で公知の着色剤であればいずれも有用であり、染料、ステイン、顔料などの物質を含む。

【0065】ポリマー樹脂に導入する好ましい着色剤及び顔料は、名目上キャリア液体に不溶性で反応性を有してはならず、静電的潜像を可視化させるのに有用で効果的である。このような着色剤の非制限的な例としては、フタロシアニンブルー(C.I. Pigment Blue 15:1, 15:2, 15:3及び15:4)、モノアリリドイエロー(C.I. Pigment Yellow 1, 3, 65, 73及び74)、ジアリリドイエロー(C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 17及び83)、アリルアミド(Hansa)イエロー(C.I. Pigment Yellow 10, 97, 138及び111)、アゾレッド(C.I. Pigment Red 3, 17, 22, 23, 38, 48:1, 48:2, 52:1, 81, 81.4及び179)、キナクリドンマゼンタ(C.I. Pigment Red 122, 202及び209)、微粉化されたカーボン(Cabot Monarch 120, Cabot Regal 300R, Cabot Regal 350R, Vulcan X72)などのブラック顔料がある。

【0066】トナー粒子で樹脂と着色剤の最適重量比は、1:1~20:1であり、好ましくは3:1~10:1であり、最も好ましくは5:1~8:1である。

【0067】キャリア流体での総分散物質の含量は、通常、総液体現像液組成物を基準として0.5~70重量%であり、好ましくは1~25重量%であり、最も好ましくは2~12重量%である。

【0068】一方、電子写真液体トナーは、電荷調節剤

を液体インクに導入して作製される。別名“電荷ディレクタ”と公知の電荷調節剤はトナー粒子に均一な電荷極性を提供する。

【0069】電荷ディレクタは、電荷ディレクタとトナー粒子を化学的に反応させる方法、トナー粒子(樹脂又は顔料)上に電荷ディレクタを化学的又は物理的に吸着させる方法又は電荷ディレクタをトナー粒子に導入された作用基にキレーションする方法などの多様な方法によってトナー粒子に導入される。好ましい方法は作用基を利用して結合させてグラフト安定剤を作製することである。電荷ディレクタは、トナー粒子上に所定極性の電荷を付与する役割を担い、当該技術分野での電荷ディレクタであればいずれも使用可能である。例えば、電荷ディレクタは多価金属イオン及び対イオンの有機陰イオンより構成された金属塩の形で導入することができる。

【0070】上記金属イオンとしては、Ba(II)、Ca(II)、Mn(II)、Zn(II)、Zr(IV)、Cu(II)、Al(III)、Cr(III)、Fe(II)、Fe(III)、Sb(III)、Bi(III)、Co(II)、La(III)、Pb(II)、Mg(II)、Mo(II)、Ni(II)、Ag(I)、Sr(II)、Sn(IV)、V(V)、Y(III)、Ti(IV)などが好適であり、上記有機陰イオンとしては脂肪酸又は芳香族カルボン酸又はスルホン酸から誘導されたカルボキシレート又はスルホネートがあり、特にステアリン酸、ベヘン酸、ネオデカン酸、ジイソプロピルサルシル酸、オクタン酸、アビエチン酸、ナフテン酸、オクタン酸、ラウリン酸、タリン酸などの脂肪酸脂肪酸が好ましい。

【0071】好ましい正電荷ディレクタとしては、本実施形態で参照として統合された米国特許3,411,936号に記載された金属カルボキシレート(石鹸)があり、これは少なくとも炭素数6-7の脂肪酸のアルカリ土金属及び重金属塩、ナフテン酸含有環脂肪酸；より好ましくはジルコニウム及びアルミニウムの多価金属石鹸であり；最も好ましくはオクタン酸のジルコニウム石鹸(Zirconium HEX-CEM, Mooney Chemicals 社)である。

【0072】トナー組成物に使用される好ましい電荷ディレクションレベルは、グラフト安定剤及びオルガノゾルの組成、オルガノゾルの分子量、オルガノゾルの粒子サイズ、グラフト安定剤のコア/シェル比率、トナー製造用顔料、オルガノゾルと顔料の比率を含む数多くの因子によって変わる。また好ましい電荷ディレクションレベルは、電子写真イメージ形成過程の本質、特に、現象ハードウェア及び感光性要素の設計によって変わる。しかし、当該技術分野の当業者であれば上記変数に基づいた電荷ディレクションのレベルを各々の用途で所望の結果を得られるように調節できる。

【0073】液体トナーの伝導度は、当該技術分野で電子写真画像でのトナーの効率性測定基準で明確に確立さ

れている。有用な伝導度範囲は $1.0 \times 10^{-11} \sim 1.0 \times 10^{-10}$  mho/cm である。

【0074】液体トナーの伝導度が高いことは、トナー粒子上に電荷の群集が不十分であることを意味し、これは現像時に電流密度とトナーとの相互関係が少ないということから理解される。液体トナーの伝導度が低いことは、トナー粒子の帯電がないかあるいは殆どないことを意味し、これは非常に遅い現像速度を誘発させる。各粒子を十分に帯電させるために、電荷ディレクタ化合物を使用することは一般の事項である。最近電荷ディレクタを使用するとしても、キャリア流体での溶液の帯電種上に不要な電荷が多く存在するという事実が明らかになった。このように不要な電荷によって現象が非効率的、不安定的及び一貫性なしになされる。

【0075】トナー粒子上に電荷を局部的に存在させ、このような粒子から電荷が液体に移動することを実質的に防止し、他の不要な電荷成分が液体に存在しないようにすることによって上記問題点が実質的に多く改善された。要求特性の測定基準として、本発明者らは、液体トナーで現れるキャリア液体の伝導度と全般的な液体トナーの伝導度(完全に構成されたトナー分散液)との比率を使用する。この比率は0.6以下、特に0.6以下、好ましくは0.01~0.4、そして最も好ましくは0.01~0.3である。大部分の従来の技術に係るトナーは、上記比率より大きい範囲0.95程度を示す。

【0076】ゲル液体トナーの製造時に顔料の粒子サイズを効果的に縮小するのに様々な方法が使用される。好適な方法としては、高せん断均質化、ボールミル、摩砕器ミリング、高エネルギービード(サンド)ミリング又は当該技術分野で公知の他の手段を利用した方法がある。

【0077】電子写真法で、静電氣的画像が通常、(1)感光性要素を印加電圧で均一に帯電させる段階、(2)感光性要素の一部分を照射供給源で露光及び帯電させて潜像イメージを形成する段階、(3)潜像にトナーを加えて色相イメージを形成する段階及び、(4)上記色相イメージを一つ以上の段階を介して最終受容体シート上に転写する段階を経ることによって感光性要素がコーティングされたシート、ドラム又はベルト上に形成される。ある適用分野では、色相イメージを加熱された圧力ローラ又は当該技術分野で公知の他の固定方法を利用して固定させることが好ましい。

【0078】トナー粒子又は感光性要素のうち一つの静電氣的電荷は、正(+)電荷又は負(-)電荷であり、本実施形態で使用された電子写真工程は、好ましくは正(+)電荷で帯電された感光性要素上に電荷を分散させることによってなされる。

【0079】その後、正電荷で帯電されたトナーは、液体トナー投入現像技術を使用して正電荷が分散された領域に加わる。この現象過程は、感光性要素表面の近くに位置している現象電極によって形成された均一な電界に

よってなされる。バイアス電圧は、初期帯電表面電圧と露光表面電圧レベルの中間サイズで電極に印加される。

【0080】上記電圧は、要求される最大密度レベルと蓄積されるバックグラウンドなしにハーフトーンドット用トーン再生スケールを得られるように調節される。その後、液体トナーは電極と感光性要素との間を流れる。帯電されたトナー粒子は電界で流動的であり、感光性要素の帯電領域に付着され、非帯電のイメージが形成されない領域には付着されない。感光性要素に残留する過量の液体トナーは当該技術分野で公知の方法によって除去される。その後、感光性要素表面は乾燥させたり又は室温条件下で乾燥されるようにする。

【0081】感光性要素から画像を収容する基板は、紙、コーティング紙、ポリマーフィルム及び初期又はコーティングされたポリマーフィルムなどの一般の受容体物質であればいずれも使用可能である。また、特別にコーティングされた又は処理された金属又は金属で被覆された表面は受容体として使用可能である。ポリマーフィルムは可塑化した及びコンパウンドされたポリビニルクロライド(PVC)、アクリル酸系、ポリウレタン系、  
20 ポリエチレン/アクリル酸(コ)ポリマー及びポリビニルブチラルを含む。また、Scotchcal, Scotchlite, Panaflexなどの商業的に入手可能な複合物が基板製造時に有用である。

【0082】帯電表面から形成された画像を最終的な受容体又は転写媒質に転写させることは、画像を形成するために使用した分散粒子内に異型促進物質を導入することによって向上する。シリコン含有物質又はフッ素含有物質を粒子の外部(シェル)層に導入すれば画像の効果的な転写を促進させる。

【0083】マルチカラー画像形成過程において、トナーは特別にその順序が制限されずに誘電性要素又は感光性要素の表面に加えられる。しかし、着色の理由によって転写時に反転が起きる点を勘案してカラーの透明度及び強度によって特別の順序で画像を加えることがたまには好ましい。直接的な画像形成過程又はダブル転写過程で好ましい順序はイエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの順であり、単一転写工程で好ましい順序はブラック、シアン、マゼンタ及びイエローの順である。イエロー画像は、通常、他のトナーからの汚染を避けるためにまず画像が形成され、ブラック画像は、通常、ブラックトナーが照射供給源のフィルターとして作用するので最後に形成して転写後に最下層を形成する。

【0084】液体インクを最も効率的に使用するために、この伝導度は、 $50 \sim 1200 \text{ p i c o m h o - c m}^{-1}$ の範囲を有する。本実施形態によって製造された液体インクは、2.5重量%の固体を含む分散液の場合、伝導度が $100 \sim 500 \text{ p i c o m h o - c m}^{-1}$ を示す。

【0085】転写された画像をオーバーコーティングす

る過程は選択的に画像を物理的損傷及び/又は化学的損傷から保護するために実施する。オーバーコーティング組成物は当該技術分野で公知であり、通常、揮発性溶媒に溶解又は浮遊したポリマーフィルム形成用ポリマーを含む。紫外線光吸収剤は、上記コーティング組成物に選択的に付加することができる。また画像保護層をイメージが形成された表面にラミネーションする方法は、当該技術分野で公知であり本実施形態でこの方法が使用される。

【0086】

【実施例】本発明を以下に実施例をあげて説明するが、本発明は下記実施例だけで限定されるものではない。

【0087】化学略語及び原料化学物質の用語解説

下記原料は、実施例のポリマー製造時に使用した。実施例で使用した触媒は、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN, Du Pont Chemical社から入手した商品名VAZO-64)、ジブチルチンジラウレート(DBTDL, Aldrich Chemical Co.)及び2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AZDN, Elf Atochem社)である。モノマーは、特別に言及されていない限り、サイエンティフィックポリマープロダクト社(Scientific Polymer Product, Inc.)から入手可能である。

【0088】実施例のモノマーは、下記略語で表示される。ジメチル-m-イソプロペニルベンゾイソシアネート(TMI, CYTEC Industries社); エチルアクリレート(EA); 2-エチルヘキシルメタクリレート(EHMA); 2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA); 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレート(TCHMA); ラウリルメタクリレート(LMA); メチルメタクリレート(MMA); イソボルニルメタクリレート(IBMA); オクタデシルメタクリレート(ODA); 及びN, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)。

【0089】テスト方法

下記テスト方法は、下記実施例でのポリマー及びインク  
の特性評価の際に使用した。

【0090】グラフト安定剤、オルガノゾル及び液体トナーでの固体含量

グラフト安定剤溶液、オルガノゾル及びインク分散液での固体含量は、精密分析秤(Mettler Instruments Inc.)が装着されたハロゲンランプ乾燥オーブンを使用して重量分析を実施した。試料約2gを利用した試料ドライダウン法を使用して試料での固体含量を各々測定した。

【0091】グラフト安定剤分子量

グラフト安定剤において、この分子量及び分子量多分散度を含むいろいろな特性は安定剤の性能において重要である。グラフト安定剤分子量は、通常、重量平均分子量

( $M_w$ )で表示され、分子量多分散度は重量平均分子量と数平均分子量の比( $M_w/M_n$ )で表す。グラフト安定剤の分子量変数は、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)で決定されるが、この時、キャリア溶媒としてはテトラヒドロフランを使用した。絶対 $M_w$ は、ドーン(dawn)DSP-F光散乱検出器(Wyatt Technology Corp.)で決まり、多分散度は、 $M_n$ 測定分と、オプチラプ903走査屈折計検出器(Wyatt Technology Corp.)を利用して決まった $M_n$ 測定値間の割合で決定した。

#### 【0092】粒子サイズ

トナー粒子サイズ分布は、ホリバLA-900レーザー回折粒子サイズ分析器(Horiba Instruments, Inc.)を使用して測定した。トナー試料は約1/500体積比で希釈し、測定前に150W及び20kHzで1分間超音波処理した。トナー粒子サイズは、インク粒子の基礎(一次)粒子サイズの指標であって数平均ベースとして表現される。

#### 【0093】トナー伝導度

液体トナー伝導度(バルク伝導度、 $k_b$ )は、サイエンティフィカモデル627伝導度測定装置(Scientific Instruments, Inc.)を使用して約18Hzで測定した。また、トナー粒子なしにフリー(分散剤)フェーズ伝導度( $k_f$ )がまた測定した。トナー粒子は、ジョアン(Jouan)MR1822遠心分離器(Winchester, VA)で6,000rpm(6,110相対遠心力)、5℃で1-2時間遠心分離することにより液体(liquid milieu)から分離した。

【0094】浮遊液体は、徐々に流し、この液体の伝導度はサイエンティフィカモデル627コンダクタンス測定装置を使用して測定した。バルクトナー伝導度に対するフリーフェーズ伝導度パーセント( $100\%(k_f/k_b)$ )を測定した。

#### 【0095】粒子移動度

トナー粒子電気泳動移動度(動的移動度)は、マテックMBS-8000動電学ソニック振幅分析装置(Matec Applied Sciences, Inc.)を使用して測定した。微細電気移動に基づいた動電学測定とは異なり、MBS-8000分析装置は移動度値を得るためのトナー試料の希釈が不要であるという利点がある。それで、印刷時に実際に好ましい固体濃度からトナー粒子の動的移動度を測定することが可能である。MBS-8000分析装置は高周波数(1.2MHz)交流(AC)電界での帯電粒子の反応を測定する。高周波数AC電界では、帯電トナー粒子と周囲分散媒質(カウンターイオン含有)との相対的な移動により印加電界と同一周波数で超音波が生成される。1.2MHzでの超音波の振幅は、圧電性石英変換器を利用して測定可能であるが、この動電気超音波振幅(ESA)は、粒子の低電界A

C電気移動度に正比例する。粒子ゼータポテンシャルは、上記装置によって動的移動度測定値及び公知のトナー粒子サイズ、分散剤液体粘度及び液体誘電定数から計算される。

#### 【0096】粒子帯電

現像特性(例えば、光学密度、オーバートーン均一性)の予測時に有用な変数を定めることが困難である場合であっても、トナー電荷/質量は、非常に重要である。液体トナーの電荷/質量を定めることが困難なのは、好ましい現像光学密度(通常、1.2反射光学密度ユニット超過)に関する現像トナー質量(通常、50-200micrograms/cm<sup>2</sup>)が低いからである。トナー電荷/質量と正比例する変数は、トナー電荷/現象光学密度である。この変数は、高感度電位計を利用して総電流量を同時に制御しながら公知のプレーティングポテンシャルを含む別のバンドでのインク粒子をシリコン異型層がコーティングされた誘電性シート上にプレーティングすることによって決定する。その後、このようにプレーティングされたトナー層を空气中で乾燥させ、オフセット転写工程を利用して紙に転写する。紙上に完全に転写されたトナーフィルムの反射光学密度は、商品名Gretag SPM50反射光学写真濃度系(Gretag Instrument Inc., Regensdorf, Switzerland)を利用して測定する。総電流と、プレーティングされたトナー領域と現像光学密度の積の比率は、トナーの電荷/ROD値で示す。即ち、 $\text{電荷/ROD} = (\text{総電流}) / [(\text{プレートされた領域})(\text{反射光学密度})]$

#### 【0097】耐ブロッキング性テスト

実施例3及び比較例Bによって製造されたトナーのレーザー印刷固体ブロック(100%占有率、光学密度=1.3)は、一般のコーティングされていないA4紙(Xerox 4200 Copier Paper)上に印刷され、湿気チャンバ内で $48 \pm 1^\circ\text{C}$ 及び75%の相対湿度条件下で24時間ASTMテスト法D1146によってテストした。

【0098】上記テストの終了時点で、実施例3のトナーを使用して印刷されたインク画像は、画像と紙が分離された場合、接着性ブロッキング又は画像損傷がなかった。このインクを使用する場合、少しの粘着性失敗が観察されたが、シートが分離された時に画像損傷は観察されなかった。

【0099】これと対照的に、比較例Bによるトナーを使用して印刷されたインク画像は接着性ブロッキング(単一面画像の印刷スタック(即ち、即ち前面から後面)で観察される紙に対するインクブロッキング)が観察されたが、画像及び紙を分離した時に画像は損傷されなかった。粘着失敗は両面シートの印刷スタックで観察されるインク画像(インクに対するインクブロッキング)で観察された。またシートが分離された時に画像損傷が観

10

20

30

40

50



察された。

【0100】グラフト安定剤の製造

グラフト安定剤製造に関する下記実施例で、各グラフト安定剤又はグラフト安定剤前駆体での組成の詳細は、便宜上、合成で使用されたモノマーの重量%を記載して要約する。例えば、EHMA/HEMA-TMI(97/3-4.7%w/w)で表示するグラフト安定剤はEHMA97%、HEMA3重量%よりなる(コ)ポリマーのグラフト安定剤前駆体を利用して製造されたものであって、これらにグラフト安定剤前駆体の総重量を基準として4.7重量%のTMIで構成されたグラフティングサイトが共有結合されている。

【0101】(比較例A)コンデンサ及びデジタル温度調節器に連結された熱電対及び乾燥窒素供給源に連結された窒素注入口及び磁気的攪拌器を具備する3口ラウンドフラスコ5000mlに、Norpar12(2560g)、EHMA(849g)、96%HEMA(27g)及びAIBN(8.8g)の混合物を付加した。

【0102】上記混合物を磁気的に攪拌しながら反応フラスコ内に乾燥窒素を2リットル/min流速で30分間パージした。

【0103】その後、中空ガラス栓をコンデンサの開口部に挿入して窒素流速を約0.5リットル/minで減少させた。次いで反応混合物を70℃で16時間加熱し、反応時間によって生成物が定量的に得られた。上記混合物を90℃まで加熱し、その温度で1時間維持して残留AIBNを除去して70℃に調節した。その後、反応フラスコから窒素注入口を除去した後、反応混合物に95%DBTDL 13.6gとTMI41.1gを順次に付加した。反応混合物を磁気的に攪拌しつつTMIは約5分にかけて滴加した。窒素注入口を再挿入してコンデンサの中空ガラス栓を除去した後、反応フラスコ内部に乾燥窒素を2リットル/minの流速で30分間パージさせた。次いで中空ガラス栓をコンデンサ開口部に挿入して窒素流速を約0.5リットル/minに減少させた。

【0104】次いで反応混合物を70℃で6時間反応させた後、室温で冷却した。冷却した混合物は、可視的な不溶性物質のない状態で粘性の透明液体であり、反応時間によって生成物が定量的に得られた。

【0105】生成物は、TMIランダム鎖を有するEHMA-HEMA(コ)ポリマーであり、ゲルオルガノゾルを作製するのに好適である。これはEHMA/HEMA-TMI(97/3-4.7%w/w)で表示する。

【0106】上記(コ)ポリマーは、上記テスト法によってテストした。固体の含量は27.42wt%であった。二つの独立的な測定法によって測定した結果、(コ)ポリマーの $M_w$ は202,100Daであり、 $M_w/M_n$ は2.17である。

【0107】(比較例B)Norpar12(2560

g)、EHMA(849g)、96%HEMA27g、AIBN(8.8g)、TMI(41.1g)の代わりにNorpar12(2372g)、LMA(1019g)、96%HEMA33g、AIBN(10.5g)、TMI(49.2g)を使用し、95%DBTDLの含量が16.3gに増加したことを除いては、比較例Aと同じ方法によって実施した。冷却された混合物は可視的な不溶性物質を含有せずに粘性の透明溶液状態であった。

【0108】生成物は、TMIランダム鎖を有するLMA-HEMA(コ)ポリマーであり、ゲル化しないオルガノゾルを作製するのに好適である。これはLMA/HEMA-TMI(97/3-4.7%w/w)と表示する。

【0109】上記(コ)ポリマーは、上記テスト法によってテストした。固体の含量は30.0wt%であった。二つの独立的な測定法によって測定した結果、(コ)ポリマーの $M_w$ は197,750Daであり、 $M_w/M_n$ は1.84である。

【0110】(実施例1)入口が小さなガラス瓶にNorpar12(483g)、LMA(80g)、TCHMA80g、98%HEMA(5.1g)及びADZN(1.57g)の混合物を付加した。

【0111】上記瓶内に乾燥窒素を約1.5リットル/minの速度で1分間パージした後、テフロン(登録商標)ライナー付きスクリュキャップでシーリングした。上記キャップを、電気的テープを使用して元の位置に固定した。

【0112】その後、シーリングした瓶は金属ケーシアセンブリ内に挿入され、アトラスローンダーオメーター(ATLAS Launder-Ometer)(Atlas Electric Devices Company)の攪拌器アセンブリ上に設けられた。ローンダーオメーターは、70℃に調節された水槽で42rpmの攪拌速度で作動させた。

【0113】上記混合物を70℃で17時間反応させ、90℃で1時間加熱して残留AZDNを除去して室温で冷却した。反応時間の経過につれて生成物が定量的に生成された。瓶の入口を開いて上記混合物に95%DBTDL2.6g、TMI7.8gを付加した。上記瓶内に乾燥窒素を1分間約1.5リットル/minの速度でパージしてからテフロン(登録商標)ライナー付きスクリュキャップでシーリングした。

【0114】上記キャップを電気的テープを使用してスクリュで固定した。その後、シーリングされた瓶は、金属ケーシアセンブリに挿入してローンダー-オメーターの攪拌器アセンブリ上に設置した。ローンダー-オメーターは、70℃に調節された水槽で42rpmの攪拌速度で作動された。混合物は70℃で5時間反応させた後、室温で冷却した。冷却された混合物は、可視的な不溶性物質を含まない粘性の透明性溶液状態であった。反

応物は、反応時間が経つにつれて生成物に定量的に転換された。

【0115】生成物は、LMA、TCHMA及びTMIのランダム測鎖を含むHEMAの(コ)ポリマーである。このように形成された(コ)ポリマーはゲル化しないオルガノゾルを製造するのに使用可能であり、これはLMA/TCHMA/HEMA-TMI(48.5/48.5/3-4.7w/w%)で表示される。上記テスト法によってテストした。固体の含量は25.76wt%であった。(コ)ポリマーの $M_w$ は181,110Daであり、 $M_w/M_n$ は1.92であった。

【0116】(実施例2)TCHMAの代わりにIBMAが使用され、98%HEMA及びAZDNの含量が各々5.1g及び1.57gに増加したことを除いては、実施例1と同じ方法によって製造した。

【0117】上記過程によって冷却された混合物は、顕著な不溶性物質が含まれていない粘性の透明性溶液状態であった。生成物は、LMA、TCHMA及びTMIのランダム測鎖を含むHEMAの(コ)ポリマーである。このように形成された(コ)ポリマーは、ゲル化しないオルガノゾルを製造するのに使用可能であり、これはLMA/IBMA/HEMA-TMI(48.5/48.5/3-4.7w/w%)で表示される。上記テスト法によってテストしたが、固体の含量は25.55wt%であり、(コ)ポリマーの $M_w$ は146,500Da、 $M_w/M_n$ は1.97であった。

【0118】(実施例3)IBMAの代わりにODAを使用したことを除いては、実施例2と同じ方法によって製造した。

【0119】上記過程によって冷却された混合物は、粘  
グラフト安定剤

性の透明性溶液状態であり、可視的な不溶性物質を含有しなかった。

【0120】生成物は、LMA、ODA及びTMIのランダム測鎖を含むHEMAの(コ)ポリマーである。このように形成された(コ)ポリマーは、ゲル化しないオルガノゾルを製造するのに使用可能であり、これはLMA/TCHMA/HEMA-TMI(48.5/48.5/3-4.7w/w%)で表示される。上記テスト法によってテストしたが、固体の含量は26.57wt%であり、(コ)ポリマーの $M_w$ は179,200Da、 $M_w/M_n$ は2.00であった。

【0121】(実施例4)LMA80g、TCHMA80g、98%HEMA3g、AZDN0.95gの代わりにTCHMA107g、LMA53g、98%HEMA5.1g、AZDN1.57gを使用することを除いては、実施例1と同じ方法によって実施した。

【0122】上記過程によって冷却された混合物は、粘性の透明性溶液であって可視的な不溶性物質を含まなかった。

【0123】生成物は、LMA、TCHMA及びTMIのランダム測鎖を含むHEMAの(コ)ポリマーである。このように形成された(コ)ポリマーは、ゲル化しないオルガノゾルを製造するのに使用可能であり、これはLMA/TCHMA/HEMA-TMI(32/65/3-4.7w/w%)で表示される。上記テスト法によってテストしたが、固体の含量は25.87wt%であり、(コ)ポリマーの $M_w$ は204,000Da、 $M_w/M_n$ は2.26であった。

【0124】

【表3】

試料	グラフト安定剤組成 (%W/W)	分子量		Tg (°C)
		$M_w$	$M_w/M_n$	
比較例A	EHMA/HEMA-TMI (97/3-4.7)	202,100	2.17	-10
比較例B	LMA/HEMA-TMI (97/3-4.7)	197,750	1.84	-65
実施例1	LMA/TCHMA/HEMA-TMI (48.5/48.5/3-4.7)	181,110	1.92	0
実施例2	LMA/IBMA/HEMA-TMI (48.5/48.5/3-4.7)	146,500	1.97	-7
実施例3	LMA/ODA/HEMA-TMI (48.5/48.5/3-4.7)	179,200	2.00	35 (mp)
実施例4	LMA/TCHMA/HEMA-TMI (32/65/3-4.7)	204,000	2.26	33

【0125】オルガノゾルの製造

50 下記オルガノゾルの実験例において、オルガノゾルの組

成は便宜上オルガノゾルシェルを含むモノマーの総重量を基準としてオルガノゾルコアを含むモノマーの総重量比で表示することにする。ここで比率は、オルガノゾルでコア/シェル比を示す。また、各オルガノゾルの組成はシェル及びコア形成時に使用されたモノマーの重量%を記載することによって示す。例えば、EHMA/HEMA-TMI/MMA/EA(97/3-4.7//25/75%w/w)は、EHMA 97重量%とHEMA 3重量%で構成されたコポリマーのグラフト安定剤前駆体より構成されたシェルから作られたものであって、上記シェルにグラフト前駆体総重量を基準としてTMI 4.7重量%で構成されたグラフティングサイトが共有結合されている。グラフト安定剤は、MMA 25重量%とEA 75重量%で構成されたコアに共有結合されている。

【0126】(比較例C)コンデンサ、デジタル温度計に連結された熱電対、乾燥窒素供給源に連結された窒素注入口及び磁氣的攪拌器が装着された3ロウンドフラスコ5000mlに、Norpar 12 2950g, EA 281g, MMA 93g, 比較例Aのグラフト安定剤(固体含量が27.42%)170g及びAIBN 6.3gの混合物を付加した。

【0127】上記混合物を磁氣的に攪拌しつつ反応フラスコ内に乾燥窒素を約2リットル/minの流速で30分間パージした。その後、中空ガラス栓をコンデンサの開放末端部に挿入して窒素流速を約0.5リットル/minに減少させた。

【0128】上記混合物を70℃で16時間加熱した後、室温で冷却した。転換率は、定量的に進行した。

【0129】冷却された混合物にn-ヘプタン約350gを付加した。約15mmの真空中でドライアイス/アセトンコンデンサ及び90℃の水槽が装着された回転蒸発器を使用して上記混合物から残留モノマーを除去した。以後、モノマーが除去された混合物を室温で冷却させて約2時間に弱いゲル状の不透明な白色分散液を得た。

【0130】このようなゲルオルガノゾルは、EHMA/HEMA-TMI//MMA/EA(97/3-4.7//25/75%w/w)で表示し、迅速な自己固定ゲルインク組成物製造時に使用した。上記テスト法によってテストした。固体の含量は12.70wt%であった。

【0131】(比較例D) Norpar 12 529.77g, EA 36.27g, MMA 19.95g, 比較例Aのグラフト安定剤(固体含量: 27.42wt%) 56.89g, AIBN 0.94gを使用したことを除いては、比較例Cと同じ方法によって実施した。

【0132】このゲルオルガノゾルは、EHMA/HEMA-TMI//MMA/EA/DMAEA(97/3-4.7//22.5/67.5/10w/w%)で表示され、迅速な自己固定ゲルインク組成物製造時に使用した。上記テスト法によってテストした。固体の含量は1

7.02wt%であった。

【0133】(実施例5) 入口が狭いガラス瓶(32オンス, 907ml)にNorpar 12 527g, MMA 22.14g, EA 40.26g, 実施例1のグラフト安定剤(固体の含量25.76wt%) 60g, AIBN 0.94gを付加した。上記瓶内に乾燥窒素を約1.5リットル/minの速度で1分間パージした後、テフロン(登録商標)ライナーが具備したスクリュウキャップでシーリングした。

【0134】上記キャップを電氣的テープを使用して元の位置に固定した。その後、シーリングした瓶は金属ケーシングアセンブリ内に挿入され、アトラスローンダー-オメーター(Atlas Electric Devices Company)の攪拌器アセンブリ上に設置された。ローンダー-オメーターは70℃に調節された水槽で42rpmの攪拌速度で作動させた。

【0135】上記混合物を17時間反応させ、室温で冷却した。モノマーからポリマーに定量的に転換された。約15mmの真空中でドライアイス/アセトンコンデンサ及び90℃の水槽が装着された回転蒸発器を使用して上記混合物から残留モノマーを除去した。以後、モノマーが除去されたオルガノゾルを室温で冷却させてゲル化しない状態の不透明な白色分散液を得た。このオルガノゾルは、LMA/TCHMA/HEMA-TMI//MMA/EA(48.4/48.5/3-4.7//25/75w/w%)で表示され、自己固定のゲル化しないインク組成物製造時に利用される。固体の含量は17.00wt%であった。

【0136】(実施例6) Norpar 12 527g, MMA 22.14g, EA 40.26g, 実施例2のグラフト安定剤(固体含量: 25.55wt%) 60g, AIBN 0.94gを使用したことを除いては、実施例5と同じ方法によって実施してオルガノゾルを製造した。

【0137】上記過程によって得られたオルガノゾルは、不透明な白色分散液状態であってゲルを形成しなかった。

【0138】上記オルガノゾルは、LMA/IBMA/HEMA-TMI//MMA/EA(48.4/48.5/3-4.7//25/75w/w%)で表示され、迅速な自己固定のゲル化しないインク組成物製造時に使用された。固体の含量は15.4wt%であった。

【0139】(実施例7) Norpar 12 527g, EA 22.14g, MMA 40.26g, 実施例3のグラフト安定剤(固体含量: 26.57wt%) 60g, AIBN 0.94gを使用したことを除いては、実施例5と同じ方法によって実施してオルガノゾルを製造した。

【0140】上記過程によって得られたオルガノゾルは、不透明な白色分散液状態であってゲルを形成しな

った。

【0141】上記オルガノゾルは、LMA/ODA/H  
EMA-TMI//MMA/EA(48.4/48.5/  
3-4.7//25/75w/w%)で表示され、迅速な  
自己固定のゲル化しないインク組成物製造時に使用し  
た。固体の含量は18.31wt%であった。

【0142】(実施例8) Norpar12 527  
g, MMA 20g, EA 36g, DMAEMA 6.  
18g, 実施例1のグラフト安定剤(固体含量: 25.7  
6wt%)60g, AIBN 0.94gを使用したこと  
を除いては、実施例5と同じ方法によって実施してオル  
ガノゾルを製造した。

【0143】上記実施例8によって得られたオルガノゾ  
ルは、不透明な白色分散液状態であってゲルを形成しな  
かった。

【0144】上記オルガノゾルは、LMA/TCHMA  
/HEMA-TMI//MMA/EA-DMAEMA  
(48.5/48.5/3-4.7//22.5/67.5/  
10w/w%)で表示され、迅速な自己固定のゲル化し  
ないインク組成物製造時に使用した。固体の含量は1  
7.36wt%であった。

【0145】(実施例9) Norpar12 527  
g, MMA 20g, EA 36g, DMAEMA 6.  
18g, 実施例2のグラフト安定剤(固体含量: 25.5  
5wt%)60g, AIBN 0.94gを使用したこと  
を除いては、実施例5と同じ方法によって実施してオル  
ガノゾルを製造した。上記過程によって得られたオルガ  
ノゾルは不透明な白色分散液状態であってゲルを形成し  
なかった。

【0146】上記オルガノゾルは、LMA/TCHMA  
/HEMA-TMI//MMA/EA-DMAEMA  
(48.5/48.5/3-4.7//22.5/67.5/  
10w/w%)で表示され、迅速な自己固定のゲル化し  
ないインク組成物製造時に使用した。固体の含量は、1  
7.5wt%であった。

【0147】(実施例10) Norpar12 527  
g, MMA 20g, EA 36g, DMAEMA 6.  
18g, 実施例2のグラフト安定剤(固体含量: 25.5  
5wt%)60g, AIBN 0.94gを使用したこと  
を除いては、実施例5と同じ方法によって実施してオル  
ガノゾルを製造した。

【0148】上記過程によって得られたオルガノゾル  
は、不透明な白色分散液状態であってゲルを形成しな  
かった。

【0149】上記オルガノゾルは、LMA/IBMA/  
HEMA-TMI//MMA/EA-DMAEMA(4  
8.5/48.5/3-4.7//22.5/67.5/1

0w/w%)で表示され、迅速な自己固定のゲル化しな  
いインク組成物製造時に使用した。固体の含量は17.  
87wt%であった。

【0150】(実施例11) Norpar12 527  
g, MMA 20g, EA 36g, DMAEMA  
6.18g, 実施例4のグラフト安定剤(固体含量: 2  
5.87wt%)60g, AIBN 0.94gを使用し  
たことを除いては、実施例5と同じ方法によって実施し  
てオルガノゾルを製造した。

【0151】上記過程によって得たオルガノゾルは、不  
透明な白色分散液状態であってゲルを形成しなかった。

【0152】上記オルガノゾルは、LMA/TCHMA  
/HEMA-TMI//MMA/EA-DMAEMA  
(32/65/3-4.7//22.5/67.5/10w  
/w%)で表示され、迅速な自己固定のゲル化しないイ  
ンク組成物製造時に使用した。

【0153】(実施例12) Norpar12 527  
g, MMA 20g, EA 36g, ビニールピロリド  
ン6.18g, 実施例4のグラフト安定剤(固体含量: 2  
5.87wt%)60g, AIBN 0.94gを使用し  
たことを除いては、実施例5と同じ方法によって実施し  
てオルガノゾルを製造した。

【0154】上記過程によって得られたオルガノゾル  
は、不透明な白色分散液状態であってゲルを形成しな  
かった。

【0155】上記オルガノゾルは、LMA/TCHMA  
/HEMA-TMI//MMA/EA/VP(32/6  
5/3-4.7//22.5/67.5/10w/w%)で  
表示され、迅速な自己固定のゲル化しないインク組成物  
製造時に使用した。

【0156】(実施例13) Norpar12 527  
g, MMA 20g, EA 36g, ビニールイミダゾ  
ール6.18g, 実施例4のグラフト安定剤(固体含  
量: 25.87wt%)60g, AIBN 0.94gを  
使用したことを除いては、実施例5と同じ方法によって  
実施してオルガノゾルを製造した。

【0157】上記過程によって得られたオルガノゾル  
は、不透明な白色分散液状態であってゲルを形成しな  
かった。

【0158】上記オルガノゾルは、LMA/TCHMA  
/HEMA-TMI//MMA/EA/VIM(32/  
65/3-4.7//22.5/67.5/10w/w%)  
で表示され、迅速な自己固定のゲル化しないインク組  
成物製造時に使用した。

【0159】

【表4】

## インクの製造

試料	成分組成(%w/w)	肉眼観察
比較例 C	EHMA/HEMA-TMI/MMA/EA (97/3-4.7/25/75)	ゲル
比較例 D	EHMA/HEMA-TMI/MMA/EA/DMAEMA (97/3-4.7/22.5/67.5/10)	少しゲル化
実施例 5	LMA/TCHMA/HEMA-TMI/MMA/EA (48.5/48.5/3-4.7/25/75)	非ゲル
実施例 6	LMA/LBMA/HEMA-TMI/MMA/EA (48.5/48.5/3-4.7/25/75)	・
実施例 7	LMA/ODA/HEMA-TMI/MMA/EA(48.5/48.5/3-4.7/25/75)	・
実施例 8	LMA/TCHMA/HEMA-TMI/MMA/EA/DMAEMA (48.5/48.5/3-4.7/22.5/67.5/10)	・
実施例 9	LMA/IBMA/HEMA-TMI/MMA/EA/DMAEMA (48.5/48.5/3-4.7/22.5/67.5/10)	・
実施例 10	LMA/ODA/HEMA-TMI/MMA/EA/DMAEMA (48.5/48.5/3-4.7/22.5/67.5/10)	・
実施例 11	LMA/TCHMA/HEMA-TMI/MMA/EA/DMAEMA (32/65/3-4.7/22.5/67.5/10)	・
実施例 12	LMA/TCHMA/HEMA-TMI/MMA/EA/ε-カプロラクチン (32/65/3-4.7/22.5/67.5/10)	・
実施例 13	LMA/TCHMA/HEMA-TMI/MMA/EA/ε-カプロラクチン (32/65/3-4.7/22.5/67.5/10)	・

【0160】(比較例E) Norpar 12での比較例Dのオルガノゾル(17.02%(w/w)固体, 169g)をNorpar 12 122g, ピグメントレッド122(Sun Chemical Company) 3.6g, ピグメントレッド81:4(Sun Chemical Company) 3.6g, 6.15%ジルコニウムHEX-CEM溶液(OMC Chemical Company) 2.02gをガラス瓶(8オンス, 227ml)で混合した。その後上記混合物を0.5リットル垂直ビードミル(Model 6TSG-1/4, Amex Co., Ltd.)でミリングしたが, この時, 上記垂直ビードミルには1.3mm直径のポッターズガラスビード(Potters glass bead)(Potter Industries, Inc.) 390gを充填した状態である。冷却水がミリングチャンバの冷却ジャケットを循環しない状態で上記ミルを2,000rpmで1.5時間動作させた。

【0161】固体含量が12%(w/w)のトナー濃縮液の一部分を約3.0%(w/w)で希釈した。このように希釈されたトナー試料は, 上記テスト法によってテストした結果, 表5及び6に記載された特性を示した。

【0162】(実施例14) 実施例5のオルガノゾル(169g, Norpar 12での固体含量が17.02%(w/w)の場合)をNorpar 12 119g, ピグメントレッド122(Sun Chemical C

ompany) 7.2g, 6.15%ジルコニウムHEX-CEM溶液(OMC Chemical Company) 4.39gと共にガラス瓶(8オンス, 227ml)で混合した。

【0163】その後, 上記混合物を0.5リットルの垂直ビードミル(Model 6TSG-1/4, Amex Co., Ltd.)でミリングしたが, この時, 上記垂直ビードミルには1.3mm直径のポッターズガラスビード(Potter Industries, Inc.) 390gを充填した状態である。冷却水がミリングチャンバの冷却ジャケットを循環しない状態で上記ミルが2,000rpmで1.5時間動作した。

【0164】固体含量が12%(w/w)のトナー濃縮液の一部分を約3.0%(w/w)で希釈した。このように希釈されたトナー試料は, 上記テスト法によってテストした結果, 表5に記載された特性を示した。

【0165】(実施例15) 実施例8のオルガノゾルの代わりに実施例6のオルガノゾル(187g, Norpar 12での固体の含量が15.40%(w/w)の場合)が使用され, Norpar 12の含量が101gに低減したことを除いては, 実施例14と同じ方法によって実施した。

【0166】希釈された試料の特性は, 上記テスト法によって測定したが, その結果は表5と同じである。

【0167】(実施例16) 実施例5のオルガノゾルの

代わりに実施例7のオルガノゾル(157g, Norpar 12での固体の含量が18.31%(w/w)の場合)が使用され, Norpar 12の含量が131gに増加したことを除いては, 実施例14と同じ方法によって実施した。

【0168】希釈された試料の特性は, 上記テスト法によって測定したが, その結果は表5と同じである。

【0169】(実施例17) 実施例5のオルガノゾルの代わりに実施例8のオルガノゾル(166g, Norpar 12での固体の含量が17.36%(w/w)の場合)が使用され, Norpar 12の含量が124gに増加したことを除いては, 実施例14と同じ方法によって実施した。

【0170】希釈された試料の特性は, 上記テスト法によって測定し, その結果は表5と同じである。

【0171】(実施例18) 実施例5のオルガノゾルの代わりに実施例9のオルガノゾル(165g, Norpar 12での固体の含量が17.50%(w/w)の場合)が使用され, Norpar 12の含量が126gに増加したことを除いては, 実施例14と同じ方法によって実施した。

【0172】希釈された試料の特性は, 上記テスト法によって測定し, その結果は表5と同じである。

【0173】(実施例19) 実施例5のオルガノゾルの代わりに実施例10のオルガノゾル(161g, Norpar 12での固体の含量が17.87%(w/w)の場合)が使用され, Norpar 12の含量が130gに増加したことを除いては, 実施例14と同じ方法によって実施した。

【0174】上記過程によって希釈された試料の特性は, 上記テスト法によって測定し, その結果は表5と同じである。

【0175】(実施例20) 実施例5のオルガノゾル(Norpar 12での固体17.68%(w/w), 163g)をNorpar 12 136g, モナーク120カーボンブラック(Cabot Corp.)7.2g, 6.15%ジルコニウムHEX-CEM溶液(OMC Chemical Company)4.32gと共にガラス瓶(8オンス, 227ml)で混合した。

【0176】その後, 上記混合物を0.5リットル垂直ビードミル(Model 6TSG-1/4, Amex Co., Ltd.)でミリングしたが, この時, 上記垂直ビードミルには1.3mm直径のポッターズガラスビード(Potter Industries, Inc.)390gを充填した状態である。冷却水がミリングチャンバの冷却ジャケットを循環しない状態で上記ミルが2, 000rpmで1.5時間動作した。

【0177】固体含量が12%(w/w)のトナー濃縮液の一部分を約3.0%(w/w)で希釈した。このように希釈されたトナー試料は, 上記テスト法によってテストし, その結果は表6と同じである。

【0178】(実施例21) 実施例5のオルガノゾル(Norpar 12での固体17.68%(w/w), 175g)をNorpar 12 116g, ピグメントブルー15:4(Sun Chemical Company)5.14g, 6.15%ジルコニウムHEX-CEM溶液(OMC Chemical Company)4.32gと共にガラス瓶(8オンス, 227ml)で混合した。

【0179】その後, 上記混合物を0.5リットルの垂直ビードミル(Model 6TSG-1/4, Amex Co., Ltd.)でミリングしたが, この時, 上記垂直ビードミルには1.3mm直径のポッターズガラスビード(Potter Industries, Inc.)390gを充填した状態である。冷却水がミリングチャンバの冷却ジャケットを循環しない状態で上記ミルが2, 000rpmで1.5時間動作した。

【0180】固体含量が12%(w/w)のトナー濃縮液の一部分を約3.0%(w/w)で希釈した。このように希釈されたトナー試料は, 上記テスト法によってテストし, その結果は表6と同じである。

【0181】(実施例22) 実施例5のオルガノゾル(Norpar 12での固体17.68%(w/w), 163g)をNorpar 12 126g, ピグメントイエロー15:4(Sun Chemical Company)6.48g, ピグメントイエロー138(Sun Chemical Company)0.72g, 6.15%ジルコニウムHEX-CEM溶液(OMC Chemical Company)4.32gと共にガラス瓶(8オンス, 227ml)で混合した。

【0182】その後, 上記混合物を0.5リットルの垂直ビードミル(Model 6TSG-1/4, Amex Co., Ltd.)でミリングしたが, この時, 上記垂直ビードミルには1.3mm直径のポッターズガラスビード(Potter Industries, Inc.)390gを充填した状態である。冷却水がミリングチャンバの冷却ジャケットを循環しない状態で上記ミルが2, 000rpmで1.5時間動作した。

【0183】固体含量が12%(w/w)のトナー濃縮液の一部分を約3.0%(w/w)で希釈した。このように希釈されたトナー試料は上記テスト法によってテストし, その結果は表6と同じである。

【0184】

【表5】

## マゼンタインク

試料	動的移動度 ( $\text{m}^2/\text{Vsec}$ )	伝導度(pMho/cm)		粒子サイズ( $\mu\text{m}$ )		反射光学 密度 (@600dev)	ブロッッキング (対照標準 対比)
		ハーフ	フリー フェース	Dv	Dn		
比較例 E	4.35E-10	133	20.8%	1.528	0.689	—	対照標準
実施例 14	1.15E-10	40.5	0.77%	1.398	0.407	0.72	-
実施例 15	1.35E-10	49.9	0.66%	1.464	0.399	0.75	-
実施例 16	0.78E-10	53.4	2.68%	1.081	0.342	0.45	-
実施例 17	2.58E-10	129.3	1.06%	1.267	1.388	1.18	向上
実施例 18	2.12E-10	98	0.52%	1.164	0.411	1.25	同一
実施例 19	1.51E-10	125	0.97%	0.977	0.321	1.34	同一

【0185】

【表6】

## 相異なるカラーインク

試料	カラー	動的移動度 ( $\text{m}^2/\text{Vsec}$ )	伝導度 (pMho/cm)		粒子サイズ( $\mu\text{m}$ )		反射光学 密度 (@600dev)	ブロッッキング (対照標準 対比)
			ハーフ	フリー フェース	Dv	Dn		
比較例 E	M	4.35E-10	133	20.8%	1.528	0.689	—	対照標準
実施例 17	M	2.58E-10	129.3	1.06%	1.267	0.388	1.18	向上
実施例 20	K	0.93E-10	292	13.9%	0.456	0.196	1.40	向上
実施例 21	C	2.59E-10	300	5.13%	0.507	0.174	1.31	向上
実施例 22	Y	2.87E-10	292	3.81%	0.690	0.243	0.87	向上

\* M=マゼンタ, K=ブラック, C=シアン, Y=イエロー

【0186】以上、本発明に係る好適な実施の形態について説明したが、本発明はかかる構成に限定されない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された技術思想の範囲内において、各種の修正例および変更例を想定し得るものであり、それらの修正例および変更例についても本発明の技術範囲に包含されるものと了解される。

【0187】

【発明の効果】本発明のオルガノゾルを利用すれば、分散安定性、耐ブロッッキング性及び電荷形成能力が改善された液体電子写真及びエレクトログラフ組成物を製造でき、これを利用すれば印刷品質及びインク転写性能を改善できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02  
 2H086 BA59 BA60 BA62  
 4J002 BC08X BG00X BJ00X BK00X  
 BN00W BN12W BN17W BN20W  
 DA036 FD096 GS00 HA03  
 4J039 AD06 AD09 AD12 BE01 BE02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**